

板蓝根细胞壁吸附铅的特性研究

刘 军¹, 李先恩², 王 涛¹, 沈忠耀¹

(1. 清华大学化工系生化教研组, 北京 100084; 2. 中国医学科学院药用植物研究所, 北京 100094)

摘 要: 研究了板蓝根根部细胞壁对铅的吸附特性, 讨论了 pH 对吸附公式中参数的影响。结果表明, 细胞壁可以大量、快速的吸附铅; 酸性溶液可以部分解吸细胞壁上的铅; 在接近中性的微酸性环境中吸附最多。

关键词: 细胞壁; 吸附; 铅

中图分类号: X132 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000 – 0267(2001)06 – 0437 – 03

Characteristic of Adsorption of Lead by Cell Wall of *Isatis indigotica Fort*

LIU Jun¹, LI Xian-en², WANG Tao¹, SHEN Zhong-yao¹

(1. Department of Chemical Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084 China; 2. Institute of Medicinal Plant Development of Chinese Academy of Medical Sciences, Beijing 100094 China)

Abstract: The characters of adsorption of lead by *Isatis indigotica Fort*, roots cell wall is studied in present investigation. It was found that the cell wall could adsorb a lot of lead very quickly. The adsorbed metal may be partly desorbed by a treatment with acid solution. The capacity reached maximum value at slightly acidic and neutral solution was also discovered.

Keywords: cell wall; adsorption; lead

1 引言

铅是自然界最常见的重金属元素, 大气、水和土壤中都含有铅。土壤中铅的天然来源是风化岩石中的矿物。近年来, 随着采矿、金属冶炼、污泥使用、污水灌溉以及含铅汽油的使用, 使铅成为土壤污染的主要元素之一^[1]。进入土壤中的铅随着植物对矿物元素的吸收和其它生理过程进入植物体, 并可以迁移到可食部分而进入食物链, 最终危害人体^[2]。

我国现有的中药资源种类达 12 807 种, 药用植物 11 146 种, 药用动物 1 581 种以及 80 种矿物药。植物中广泛种植的常见药就有几百种, 60% 以上的植物是以根部入药的^[3]。从国内外的研究来看, 植物吸收的铅大部分位于植物的根部^[4]。药用植物根部的高含铅量造成中草药的铅含量超过标准, 影响了它的使用。在研究去除铅的方案中, 铅的结合行为是很重要的方面。

板蓝根是常见的中草药, 对流感病毒和多种病毒有抑制作用, 主治流行性感、流行性腮腺炎、流行性

乙型脑炎、急性传染性肝炎及咽喉肿痛等^[5]。实验中以板蓝根作为根部入药植物的代表进行研究。前期实验中, 我们对铅在板蓝根根部的细胞分布进行了研究, 发现绝大多数的铅位于细胞壁上, 因此, 有必要对细胞壁的吸附特性进行研究。

2 实验

2.1 分离细胞壁^[6]

取 100 g 新鲜的板蓝根, 先用自来水、后用去离子水洗净, 剪成小块, 加入 pH7.5 浓度为 0.1 mol · L⁻¹ 的 Tris – HCl 缓冲溶液 500 mL, 匀浆 3 次, 每次 3 min。以 3 000 r · min⁻¹ × 10 min 离心分离上清液。沉淀中加入 400 mL 95% 乙醇, 再匀浆 2 次, 然后抽滤, 并用 95% 乙醇洗涤两次, 这样的操作重复进行 1 次。在滤饼中加入 95% 乙醇 300 mL 放置过夜, 并抽滤洗涤。再在滤饼中加入 0.1 mol · L⁻¹ 盐酸 250 mL 搅拌 2 h 后抽滤分离, 同样的操作再进行 1 次, 这一步的主要目的是除去细胞壁上吸附的金属离子。最后, 用去离子水浸泡数次, 以达到洗去盐酸的目的。将洗好的细胞壁冰冻干燥, 所得的干粉放入干燥器中待用。

2.2 吸附平衡研究

收稿日期: 2000 – 11 – 23

作者简介: 刘 军(1973—), 男, 内蒙古人, 清华大学化工系生化教研组超临界实验室在读博士。

50 mL 三角瓶中加入 0.1 g 干细胞壁,并分别加入 30 mL 浓度为 50、100、150、200 mg Pb · L⁻¹ 的溶液,放在 33 ℃ 的摇床上振荡 31 h,其间进行几次取样,以判断是否达到平衡。取样是在高速离心后,移取少量上清溶液测量浓度。从实验结果确定以后实验的平衡时间。

2.3 解吸实验

在以上吸附了铅的细胞壁中加入作为解吸剂的 0.05 mol · L⁻¹ 的 20 mL HCl 溶液,每隔 12 h 更换 1 次解吸剂,共进行 3 次。每次离心分离后,测量溶液的浓度。

2.4 pH 的影响

50 mL 三角瓶中加入 0.1 g 干细胞壁,分别加入 pH 为 6.0 的 30 mL 浓度为 20、50、100、150、180 mg Pb · L⁻¹ 的溶液。33 ℃ 下 12 h 后离心分离,测量溶液的浓度。

50 mL 三角瓶中加入 0.1 g 干细胞壁,分别加入 pH 为 2.0、3.0、4.0、5.0、6.0、7.0、8.0 的 30 mL 浓度为 120 mg Pb · L⁻¹ 的溶液。33 ℃ 下 12 h 后离心分离,测量溶液的浓度。

2.5 分析方法

将适量的样品放入微波消解罐,加入强酸后将消解罐放入微波消解器中。按设定的程序由计算机控制进行自动消解。所得的消化液定容后进行原子吸收分光光度分析。

3 结果和讨论

3.1 吸附平衡实验

吸附速率的结果见图 1。由图 1 可见吸附速率很快,在 4—5 h 就可以达到平衡。由此确定以后实验的平衡时间为 12 h。平衡时间还与离子浓度有关,离子浓度高,所需的平衡时间略长。在所有浓度的实验中,超过 80% 的铅被吸附;初始铅浓度越低,吸附比

例越高,在 50 mg Pb · L⁻¹ 的条件时,吸附达到 98% 以上,仅有极少量的铅游离在溶液中。

实验的结果是由细胞壁的结构决定的。细胞壁由纤维素作为骨架,包埋在果胶和半纤维素的衬质和许多次生组织木质中。蜡、脂肪、蛋白质和各种色素也可能存在。果胶由 D-半乳糖醛酸、L-阿拉伯糖、D-半乳糖和鼠李糖多聚物组成的。果胶分子中的 D-半乳糖醛酸残余的羧基在正常状态下是游离的,所以使细胞壁带负电荷。这种电荷导致细胞壁巨大的阳离子结合能力^[7]。这与其它研究者在溶液培养条件下植物对溶质吸收实验时观察到的(即在很短的时间内,植物的根部就可以大量吸附溶质)结果是一致的^[8]。

3.2 解吸实验

解吸的结果如图 2 所示,细胞壁吸附的铅越多,解吸下来的比例也越高,整个解吸过程中下降得更快,如含 4 992 μg 的细胞壁(图 2 中的最上线)第一次可解吸 66.3%,最终解吸 85%,而含 1 493 μg 的细胞壁(图 2 中最下线)第一次解吸 37.6%,最终为 68%;同时,由图 2 可知,尽管初始浓度不同,随着解吸过程进行,浓度逐渐接近,至结束时的铅含量已经差别较小了,如初始分别为含 2 953 和 4 058 μg 的 0.1 g 细胞壁(图 2 中从上至下的第三和第二线),三轮解吸后变成 531 和 557 μg。由细胞壁的结构可知,低的 pH 值将增强氢离子在结合位点的竞争能力,使铅溶解于溶液中。同时,由实验结果也可以判断,铅和细胞壁的多种基团结合,各种基团与铅的结合牢固程度不一样,结合牢的优先结合,使用同样的解吸剂,只能溶解一定强度以下结合的铅,而此强度以上的铅不溶解,又由于细胞壁的量相同,强结合的铅的量也一样,就出现了图 2 所示的情况。

3.3 pH 的影响

初始铅浓度为固定值,pH 从 2—8 的平衡数据见表 1。表 1 中的数据显示,吸收随 pH 的变化的规律是

图 1 溶液浓度—时间曲线

Figure 1 Curve of concentration of lead against time

图 2 细胞壁解吸曲线

Figure 2 Asorption curve of cell wall of *Isatis indigotica* Fort

表 1 细胞壁在不同 pH 条件下对 3 600 μg 铅的吸收

Table 1 Absorption of lead with 3 600 μg by cell wall of the plant at various pH

初始 pH	2	3	4	5	6	7	8
最终 pH	2. 04	3. 02	4. 00	4. 90	5. 16	7. 39	8. 51
吸收量/μg	1 928	3 496	3 559	3 569	3 565	3 551	3 483

先增大后减小,存在最大吸收的 pH。随着 pH 增加,氢离子的浓度降低,减少了竞争效应,使铅的吸附量增加。而 pH> 7 后,铅在溶液中会形成络合阴离子而妨碍了铅的吸收。

初始溶液的 pH = 5 的吸附结果见图 3,图中同时绘出了 pH = 1. 37(解吸实验)和 pH = 3. 1 的结果(吸附平衡实验)。由图 3 可见除了低浓度外,随着 pH 增加吸附量均有增加,与上面的结果是一致的。

图 3 不同 pH 细胞壁的平衡曲线

Figure 3 Balance curve of cell wall at iffereent pH

3. 4 回归方程

将图 3 的数据用 Langmuir 公式拟和,结果见表 2 (因为吸附量小和大的情况已经不符合 Langmuir 公式假设,所以去除几个吸附结果,只考虑曲线的线性

表 2 等温吸附线的特征

Table 2 Characteristic of isotherm adsorption curve

方程	$\frac{C}{X} = \frac{1}{aX_m} + \frac{C}{X_m}$								
pH	1. 27—1. 39			2. 91—3. 42			5. 06—5. 26		
参数	<i>R</i>	<i>X_m</i>	<i>a</i>	<i>R</i>	<i>X_m</i>	<i>a</i>	<i>R</i>	<i>X_m</i>	<i>a</i>
数值	0. 985	12. 7	0. 074 5	0. 995	50. 7	0. 683	0. 999	80. 1	0. 861

注: *C* 为溶液浓度, *X* 为细胞壁吸附量, *X_m* 为饱和吸附量, *a* 为吸附系数。

部分进行拟和)。

由表 2 的结果可知,随着 pH 升高,饱和吸附量和

吸附系数均增加,这与前面的分析是一致的:细胞壁可以看成是大分子量的弱酸,随着 pH 升高, pH 逐渐接近其 pKa 值,使之更易游离,因此增加了对铅的结合。

3. 5 从实验中得到的启示

由实验结果可以得出,细胞壁可以比较牢固地结合大量的铅,水和弱酸的解吸量很小。因此,在使用以根部入药的中药时,最好不要用其原生药材,对药用成分为油性物质或水溶性物质,可以采取使用其油性萃取物和水浸物的方法降低铅的含量。同时,因为细胞壁结合铅的能力很强,在中药的种植中应该杜绝在含铅量高的土壤中种植。

4 小结

板蓝根的根部细胞壁对铅的吸附量很大,吸附速度很快,在实验条件下很快可以达到平衡。初始溶液浓度越低,吸附比例越高。

吸附在细胞壁的铅可以被 pH 较低的溶液部分地解吸下来,解吸溶液相同时,随着解吸次数的增加,不同初始铅含量的细胞壁均趋于同一浓度。

随着 pH 增加, 铅的吸附呈现出先增加, 后减小。在 pH5—7 时吸附达到最大。强酸和碱性环境均会减少吸附。

针对现在铅污染较普遍和严重的情况, 应避免在含铅高的土壤种植中药,对已有的药材也应该采取改变剂型的方法减少铅含量。

参考文献:

[1] 陈怀满,等. 土壤-植物系统中的重金属污染[M]. 北京:科学出版社,1996.

[2] 许嘉琳,鲍子平,杨居荣,等. 应用生态学报,1991,2(3): 244.

[3] 丁 健,吴 镭. 中国药科学发展战略与新药开发研究[M]. 上海:第二军医大学出版社,1999.

[4] 王焕校. 污染生态学基础[M]. 昆明:云南大学出版社,1990.

[5] 中国医学院药物研究所. 中草药栽培技术[M]. 北京:人民卫生出版社, 1979.

[6] 考夫曼 PB,拉巴威奇 J,安得森-普劳蒂 A,等. 陈小彭,林启汉译. 植物生理学室内实验法[M]. 北京:科学出版社,1981.

[7] 鲍林 DJF(英). 邱泽生,张大宏译. 植物根系的离子吸收[M]. 北京:科学出版社,1981.

[8] 杨居荣,鲍子平,张素芹. 中国环境科学,1993,13(4): 263.